

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06298545 A**

(43) Date of publication of application: **25.10.94**

(51) Int. Cl

C03C 17/25
B60J 1/00
C23C 18/00
// E06B 5/00

(21) Application number: **05088450**

(22) Date of filing: **15.04.93**

(71) Applicant: **CENTRAL GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **TAKAHASHI OSAMU**
YAMAZAKI SEIJI
ARAI HIROAKI
HAMAGUCHI SHIGEO

**(54) SOL-GEL FILM AND METHOD FOR FORMING
THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To readily, inexpensively and efficiently improve adhesion and weather resistance of a sol-gel film by applying a specific coating solution onto the surface of a glass substrate so as to give a surface layer with irregularity, etc.

CONSTITUTION: A metal alkoxide (a) or metal acetylacetone compound (b) having four functions as a starting raw material is subjected to hydrolysis and condensation through dehydration to afford a sol solution (A). Then, the component (a) or the component

(b) having three or two functions are subjected to hydrolysis and condensation through dehydration to give a sol solution (B). The solution A are mixed with the solution B so that solid content of the solution B is 0.03-30 mol based on 1 mol solid content of the solution A to provide a sol solution (C) having 100-1000000 molecular weight. Then, a coating liquid obtained by blending the solution C with a desired solvent, etc., is cast on a glass substrate and thin film is formed while controlling coating film so as to give a form such as micropit-like surface layer, irregular surface layer or joined scaly surface layer to produce the objective sol-gel film.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2901833号

(45) 発行日 平成11年(1999) 6月7日

(24) 登録日 平成11年(1999)3月19日

(51) Int.Cl. ⁶
C 0 3 C 17/25
B 6 0 J 1/00
C 2 3 C 18/00
// E 0 6 B 5/00

識別記号

F I
C 0 3 C 17/25
B 6 0 J 1/00
C 2 3 C 18/00
E 0 6 B 5/00

A
z
z

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-88450
(22)出願日 平成5年(1993)4月15日
(65)公開番号 特開平6-298545
(43)公開日 平成6年(1994)10月25日
審査請求日 平成8年(1996)6月18日

(73)特許権者 000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 高橋 修
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社 テクニカルセンター内

(72)発明者 山崎 誠司
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社 テクニカルセンター内

(72)発明者 荒井 宏明
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社 テクニカルセンター内

(74)代理人 弁理士 西 義之

審査官 平田 和男

(54) 【発明の名称】 ソルゲル膜およびその形成法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス基板の表面上に、金属アルコキシド系化合物あるいは金属アセチルアセトネート系化合物を加水分解ならびに脱水縮合させたゾル溶液の中から二つ以上選択したゾル溶液を溶剤とともに混合した溶液を被覆し、成膜して成る薄膜の表層が、マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層、またはりん片の継ぎ合い状表層であるゾルゲル膜において、前記選択した二つ以上のゾル溶液が、少なくとも一つは出発原料として4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネート化合物を用い、加水分解ならびに脱水縮合したゾル溶液Aであり、さらに少なくとも他の一つは出発原料として4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネート化合物を出発原料として用い、加水分解ならびに脱水縮合しゾル溶液とした後、ゾルの末端

の官能基をターミネートし、不活性化したゾル溶液Bであることを特徴とするゾルゲル膜。

【請求項2】金属アルコキシド系化合物あるいは金属アセチルアセトネート系化合物を加水分解ならびに脱水縮合させたゾル溶液の中から二つ以上選択し、該二つ以上選択したゾル溶液を溶剤とともに混合してコーティング溶液とし、該コーティング溶液をガラス基板の表面上に被覆し、マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層、またはりん片の継ぎ合い状表層で成る薄膜を成膜するゾルゲル膜の形成法において、前記選択した二つ以上のゾル溶液は、少なくとも一つは出発原料として4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネート化合物を用い、加水分解ならびに脱水縮合したゾル溶液Aであり、さらに少なくとも他の一つは出発原料として4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属ア

セチルアセトナート化合物を出発原料として用い、加水分解ならびに脱水縮合しゾル溶液とした後、ゾルの末端の官能基をターミネートし、不活性化したゾル溶液Bを用いることを特徴とするゾルゲル膜の形成法。

【請求項3】前記マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層、またはりん片の継ぎ合い状表層における形状ならびにその径の制御が、前記選択した二つのゾル溶液の分子量、前記ゾル溶液における酸化物換算での固形分の混合比、前記ゾル溶液の縮合物を調製する際の溶剤の種類によりなされることを特徴とする請求項2記載のゾルゲル膜の形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マイクロピット状表層または凹凸状表層あるいは凸状表層あるいはりん片の継ぎ合い状表層を有し、しかもその形状および大きさ等を適宜種々にコントロールすることができるゾルゲル膜とその形成法に関し、特にガラス基板上に被膜積層する多層膜において、ことに下地膜や下層膜として用い、格段にその性能を発揮することとなる等、光学特性を損なうことなく、頑固な密着力で耐摩耗性あるいは耐久性等が優れたものとなり、建築用もしくは自動車用等の窓材、各種膜付きガラス物品において有用なゾルゲル膜およびその形成法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術とその問題点】一般に金属酸化物被膜の表面に凹凸状を形成する方法としては、例えば金属酸化物被膜をフッ酸やフッ硝酸等でエッティングする方法、あるいは加熱処理により燃焼分解する有機高分子を金属アルコキシド溶液中に添加する方法等が知られている。

【0003】ところが金属酸化物被膜をフッ酸やフッ硝酸等でエッティングする方法では、エッティング用溶液であるフッ酸やフッ硝酸等が人体に対し極端に危険な物質であってその取り扱いが厄介で作業性が劣るとともに、エッティング工程が付加することでの生産性の低下等があり、また加熱処理により燃焼分解する有機高分子を金属アルコキシド溶液中に添加する方法では、例えば一度形成されたマイクロピット状表面が400℃以上の加熱焼成により、被膜の緻密化が起こるため、その加熱処理条件を種々制御する必要があるという制約があり、この制約により頑固な被膜を得ることが困難であって、必ずしも容易にとは言い難いものである。

【0004】そこで、本出願人が既に提出している例えば特願平3-316992号に記載のマイクロピット状表層を有する酸化物薄膜および該薄膜を用いた多層膜、ならびにその形成法、さらに例えば特願平4-131270号に記載のゾルゲル膜およびその形成法等が上記の点を解決するに際し有用であることを提案している。

【0005】

【問題点を解決するための手段】本発明は、従来のかか

る問題点に鑑みてなしたものであって、特定の金属アルコキシド系化合物あるいは金属アセチルアセトナート系化合物を加水分解ならびに脱水縮合させたゾル溶液の中から二つ以上選び、溶剤と混合してコーティング溶液とし、ガラス基板に被膜し薄膜を成膜することでなり、例えば独立してしっかりした特異な種々の表面表層を有し、高密着性であって耐久性や耐摩耗性とを併せ持ち、単体ではもちろん下地材あるいは下層等に、また各種機能性能を有することに有用な酸化物薄膜が、高安全で厄介な工程なく、安価に効率よく得られることとなる等、種々の被覆膜に採用できる利用価値の高い、種々の表面形状とその大きさの表層を有する、優れる機能を発揮するゾルゲル膜およびその形成法を提供するものである。

【0006】すなわち、本発明は、ガラス基板の表面上に、金属アルコキシド系化合物あるいは金属アセチルアセトナート系化合物を加水分解ならびに脱水縮合させたゾル溶液の中から二つ以上選択したゾル溶液を溶剤とともに混合した溶液を被覆し、成膜して成る薄膜の表層が、マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層、またはりん片の継ぎ合い状表層であるゾルゲル膜において、前記選択した二つ以上のゾル溶液が、少なくとも一つは出発原料として4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトナート化合物を用い、加水分解ならびに脱水縮合したゾル溶液Aであり、さらに少なくとも他の一つは出発原料として4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトナート化合物を出発原料として用い、加水分解ならびに脱水縮合しゾル溶液とした後、ゾルの末端の官能基をターミネートし、不活性化したゾル溶液Bであることを特徴とするゾルゲル膜。

【0007】ならびに、前記ゾル溶液Bの代替ゾル溶液が、4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトナート化合物を出発原料として用い、加水分解ならびに脱水縮合しゾル溶液とした後、ゾルの末端の官能基をターミネートし、不活性化することで成るゾル溶液であることを特徴とする上述したゾルゲル膜。

【0008】また、前記マイクロピット状表層または凹凸状表層あるいは凸状表層あるいはりん片の継ぎ合い状表層における形状ならびにその径の制御が、前記選択した二つのゾル溶液の分子量、前記ゾル溶液における酸化物換算での固形分の混合比、前記ゾル溶液の縮合物を調製する際の溶剤の種類、ならびに前記ゾル溶液を溶剤とともに混合し、コーティング溶液とすることを特徴とする上述したゾルゲル膜。

【0009】さらに、前記ゾル溶液における酸化物換算での固形分の混合比が、前記ゾル溶液Aの固形分1molに対して、ゾル溶液Bの固形分は、0.03~30molであることを特徴とする上述したゾルゲル膜。

【0010】さらにまた、金属アルコキシド系化合物あるいは金属アセチルアセトナート系化合物を加水分解な

らびに脱水縮合させたゾル溶液の中から二つ以上選択し、該二つ以上選択したゾル溶液を溶剤とともに混合してコーティング溶液とし、該コーティング溶液をガラス基板の表面上に被覆し、マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層、またはりん片の継ぎ合い状表層で成る薄膜を成膜するゾルゲル膜の形成法において、前記選択した二つ以上のゾル溶液は、少なくとも一つは出発原料として4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネート化合物を用い、加水分解ならびに脱水縮合したゾル溶液Aであり、さらに少なくとも他の一つは出発原料として4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネート化合物を出発原料として用い、加水分解ならびに脱水縮合しゾル溶液とした後、ゾルの末端の官能基をターミネートし、不活性化したゾル溶液Bを用いることを特徴とするゾルゲル膜の形成法。

【0011】

【0012】前記マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層、またはりん片の継ぎ合い状表層における形状ならびにその径の制御が、前記選択した二つのゾル溶液の分子量、前記ゾル溶液における酸化物換算での固形分の混合比、前記ゾル溶液の縮合物を調製する際の溶剤の種類によりなされるゾルゲル膜の形成法。

【0013】さらにまた、前記ゾル溶液における酸化物換算での固形分の混合比が、前記ゾル溶液Aの固形分1molに対して、ゾル溶液Bの固形分は、0.03～30molであることを特徴とする上述したゾルゲル膜の形成法。

【0014】さらにまた、前記ゾル溶液の分子量の範囲が、100～1,000,000であることを特徴とする上述したゾルゲル膜の形成法。さらにまた、前記コーティング溶液を、1～10cPに粘度調製することを特徴とする上述したゾルゲル膜の形成法。

【0015】さらにまた、前記コーティング溶液の酸化物換算固形分濃度が、0.01～10wt%であることを特徴とする上述したゾルゲル膜の形成法をそれぞれ提供するものである。

【0016】ここで、前記したように、金属アルコキシド系化合物あるいは金属アセチルアセトネート系化合物を加水分解ならびに脱水縮合させたゾル溶液の中から二つ以上選択することとしたのは、該両溶液は安定性があって容易に溶液調製することができ、成膜した前記マイクロピット状表層、凹凸状表層あるいは凸状表層あるいはりん片の継ぎ合い状表層等の種々の表面形状を有する酸化物薄膜の透明性や硬度が高く、耐久性にも優れたものとなり、比較的安価で入手し易いものであるので該両化合物を用いることとした。

【0017】また、選択するゾル溶液の一つが、出発原料として4官能を有する金属アルコキシド系あるいは金属アセチルアセトネート系化合物を用い、加水分解ならびに脱水縮合したゾル溶液Aと、選択するゾル溶液のも

う一つが出発原料として3官能あるいは2官能を有する金属アルコキシド系あるいは金属アセチルアセトネート系化合物を用い、加水分解ならびに脱水縮合したゾル溶液Bとしたのは、出発原料に4官能の化合物を用いると例えば—Si—O—Si—（但し、Siの上下方向の線は省略する）三次元構造が発達しやすい。一方、3官能あるいは2官能の化合物を出発原料としたゾル溶液Bでは、例えばガラス基板にゾル溶液Bを被膜した際、三次元構造のSi—O—Si結合等の骨格が生成しにくい。よってゾル溶液Aとゾル溶液Bとを混合することにより被膜した際に種々の表層が発現するようになる。

【0018】さらにゾル溶液Bの代替ゾル溶液として、4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネート化合物を出発原料として用い、加水分解ならびに脱水縮合しゾル溶液とした後、ゾルの末端の官能基をターミネートし、不活性化することで成るゾル溶液であることとしたのは、官能基を不活性化することにより、3官能あるいは2官能の化合物と同様に、三次元構造のSi—O—Si結合の骨格が生成しにくくなるためである。

【0019】また、前記4官能の金属アルコキシド系化合物としては、金属にすべてアルコキシ基が結合した場合、すなわちメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド等であり、さらにまた、前記4官能の金属アセチルアセトネート系化合物としては、金属にすべてアセチルアセトン基が結合した場合のみならず、その一部がアルコキシ基等に置換したものを含むものである。

【0020】さらに前記金属としては、格別特定するものではないが、Si、TiまたはZrを選択するのが好ましく、具体的なものとしては、例えばテトラメトキシシラン[Si(OMe)₄ Me:CH₃]、テトラエトキシシラン[Si(OEt)₄ Et:C₂H₅]、チタンテトライソプロポキシド[Ti(O-iso-Pr)₄ Pr:C₃H₇]、ジルコニウムノルマルブトキシド[Zr(O-n-Bu)₄ Bu:C₄H₉]、ジルコニウムアセチルアセトネート[Zr(CH₂COCH₂COCH₃)₄]等が好適である。

【0021】またさらに、前記3官能あるいは2官能の金属アルコキシド系化合物あるいは金属アセチルアセトネート系化合物としては、アルコキシ基あるいはアセチルアセトン基の一部がメチル基、エチル基等に置換したものであり、具体的なものとしては、メチルトリエトキシシラン[MeSi(OEt)₃]、メチルトリメトキシシラン[MeSi(OMe)₃]、ジメチルジエトキシシラン[Me₂Si(OEt)₂]、ジメチルジメトキシシラン[Me₂Si(OMe)₂]等が好適である。

【0022】また、マイクロピット状表層、凹凸状表層あるいは凸状表層あるいはりん片の継ぎ合い状表層における形状ならびにその制御については、先ず前記ゾル溶液Aおよびゾル溶液Bの分子量であり、例えば分子量の範囲が100～1,000,000であり、100未満では原料の加

水分解が不充分なため被膜時に膜ハジキが生じやすく、成膜性が悪く、また1,000,000を超えるとゾル溶液がゲル化を生じ、ゾル溶液の安定性が悪くなる。好ましくは1,000～100,000程度のものがよい。

【0023】もしくはならびに前記ゾル溶液を調製する際の溶剤の種類であり、ことに限定する溶媒はないものの、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルブタノールなどの低級アルコールや酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどの溶剤の種類が変わると得られる薄膜の形状は変わることとなる。

【0024】もしくはならびにゾル溶液における酸化物換算での固形分の混合比であり、例えばゾル溶液Aの固形分1molに対してゾル溶液Bの固形分は0.03～30mol程度であり、0.03未満でもまた30molを超えても得られる薄膜の表層は平坦状になり所期のめざすものとはならない。好ましくは0.5～15mol程度である。

【0025】なお、被膜する際の環境、とくに相対湿度、例えばことに20～80%程度にコントロールすることによっても、種々の表層形状ならびにその径を制御し得ることもある。

【0026】また、ゾル溶液Aとゾル溶液Bとを溶剤とともに混合し、コーティング溶液とする際の溶剤としては、とくに限定するものではないが、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールあるいはノルマルブタノール等の低級アルコール類や、アセトン、酢酸エチルなど、一般的なものでもよい。

【0027】さらに、前記コーティング溶液の粘度を1～10cPに調製するのは、1cP未満では粘性が低すぎて膜となり難く、また10cPを超えると被膜した際に過剰に塗膜され加熱乾燥過程で膜中にクラック等が生じてしまうためである。

【0028】またさらに、前記コーティング溶液の酸化物換算固形分濃度を0.01～10wt%としたのは、0.01wt%未満では希薄すぎるため膜の形態となり難く、また10wt%を超えると濃度が高すぎるため膜厚が厚くなり膜中にクラックの発生を生じることとなるものである。

【0029】さらにまた、ガラス基板への膜付け法としては、ディッピング法、スプレー法、フローコート法あるいはスピンドル法等既知の塗布手段が適宜採用し得るものである。また被膜後の加熱については、とくに必要はないが、薄膜をより強固にするため、例えば600℃程度あるいはそれ以上の温度による焼成によっても消失することもなく、種々の表面形状表層とができるものである。

【0030】さらにまた、前記ガラス基板としては、無機質の透明板ガラスであって、無色または着色、ならびにその種類あるいは色調、形状等に特に限定されるものではなく、さらに曲げ板ガラスとしてはもちろん、各種強化ガラスや強度アップガラス、平板や単板で使用でき

るとともに、複層ガラスあるいは合せガラスとしても使用できることは言うまでもない。

【0031】

【作用】前述したとおり、本発明のマイクロピット状表層、凹凸状表層あるいは凸状表層あるいはりん片の継ぎ合い状表層を有するゾルゲル膜、ならびにその形成法によれば、上述した4官能を有するものと、3官能もしくは2官能を有するもの二つの特定系化合物を加水分解ならびに脱水縮合した2種類のゾル溶液を、出発原料として適宜選択し組み合わせて用いることによってコーティング溶液を得、成膜することにより、特異な挙動を発現せしめて特異な構造をもたらし、加熱乾燥または焼成および高温焼成の有無にかかわらず、緻密化して平坦化することなく、従来より独立性があつて深見のある、明確でしっかりしたマイクロピット状、凹凸状あるいは凸状表層あるいはりん片の継ぎ合い状表層となり、しかも該4種類の表面表層の形状とその径を制御でき、付着性も向上し頑固な薄膜とすることができ、ガラス基板との界面はもちろん、多層膜での膜と膜の界面においても密着性を格段に向上せしめ、優れた耐久性を有するものとなり、透明で硬度が高い、しかも光学特性等も充分に満足できるものとができる、従来屋外では使用でき難いものでも使用できるようになる等、高安全で厄介な工程もなく、安価に効率よく得られることとなるものであり、ことに建築用はもちろん、自動車用等の車両用の窓材として格段に有用である。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明は係る実施例に限定されるものではない。

【0033】実施例1

大きさ約100mm×100mm、厚さ約2mmのクリア・フロートガラス基板を中性洗剤、水すぎ、アルコールで順次洗浄し、乾燥した後、アセトンで払拭し被膜用ガラス基板とした。

【0034】テトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄：TEOS)を16g、エタノール(EtOH)を8.5g、水(予めHCLでpH4に調整)を5.5gそれぞれ秤り取り、約80℃で約20時間加熱還流を行い、前記ゾル溶液Aとした。該ゾル溶液Aの重量平均分子量(M_w、ポリスチレン換算値)を測定したところ、約40,000であった。

【0035】メチルトリメトキシシラン(CH₃Si(OC₃H₇)₃：MTMS)を36.6g、イソプロピルアルコール(iPA)を約28.9gおよび純水(pH7)14.5g秤り取り、約70℃で約5時間加熱還流を行い、前記ゾル溶液Bとした。該ゾル溶液Bの平均分子量を測定したところ、約2,000であった。

【0036】上記溶液Aと溶液Bを混合し、約350gのiPAで希釈し、室温で約10時間攪拌してコーティング溶液を得た。この際の溶液Aの固形分と溶液Bの固形分

(SiO₂として換算)のモル比は1:3.5である。

【0037】ついで、該コーティング溶液をディッピング法により、前記ガラス基板表面に、約23°C、相対湿度約50%の環境で被膜し、自然乾燥してゲル膜を形成し、膜厚が約200nmのSiO₂薄膜を成膜した。該薄膜を走査電子顕微鏡により、約2万倍の倍率で表面形状状態を観察したところ、図1に示すように、凹凸状表層となっていた。

【0038】実施例2

実施例1と同様なガラス基板に、実施例1と同様にしてSiO₂薄膜を成膜した後、約100°Cで約30分間加熱し、膜厚が約180nmのゲル膜を得た。該薄膜の表面形状状態を実施例1と同様に観察したところ、図2に示すように、マイクロピット状表層となっていた。

【0039】実施例3

実施例1と同様なガラス基板に、実施例1と同様にして成膜し、約100°Cで約30分間加熱した後、約600°Cで約10分間加熱し、膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図3に示すように、図2と同様なマイクロピット状表層となっていた。

【0040】実施例4

実施例1と同様なガラス基板に、TEOS、エタノールならびに水を実施例1と同量秤り取り、約80°Cで約5時間加熱還流を行い、溶液Aとした。該溶液Aの平均分子量は約2,000であった。溶液Bは実施例1と同様に作製した。

【0041】コーティング溶液の調製ならびにガラス基板への被膜は実施例1と同様に行い、自然乾燥した後、約100°Cで約30分間加熱した後、約600°Cで約10分間加熱し、膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図4に示すように、数nmの径を有する凹凸状表層となっていた。

【0042】実施例5

実施例1と同様なガラス基板に、MTMS、iPAおよび水を実施例1と同量秤り取り、約70°Cで約20時間加熱還流を行い、溶液Bとした。

【0043】溶液Bの平均分子量は約30,000であり、その他は実施例4と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図5に示すように、約100nmの径を有する凸状表層となっていた。

【0044】実施例6

実施例1と同様なガラス基板に、溶液Aを実施例1と同様に作製し、その他は実施例5と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図6に示すように、約50~100nmの径を有する凹凸状表層となっていた。

【0045】実施例7

実施例1と同様なガラス基板に、TEOS9.9g、エタノール5.2gならびに水(HClでpH4に調整)3.4gを秤り

取り、約80°Cで約20時間加熱還流を行い、溶液Aとした。該溶液Aの平均分子量は約40,000であった。

【0046】MTMS41.8g、iPA33.1gおよび純水16.6gを秤り取り、約70°Cで約5時間加熱還流を行い、溶液Bとした。該溶液Bの平均分子量は約2,000であった。実施例1と同様にしてコーティング溶液の調製。但しこのときの溶液Aの固形分と溶液Bの固形分とのモル比は1:6.5である。その他は実施例3と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図7に示すように、約30~100nmの径を有する凹凸状表層となっていた。

【0047】実施例8

実施例1と同様なガラス基板に、TEOS7.8g、エタノール4.1gならびに水(HClでpH4に調整)2.7gを秤り取り、約80°Cで約20時間加熱還流を行い、溶液Aとした。該溶液Aの平均分子量は約40,000であった。

【0048】MTMS56g、iPA26.2gおよび純水13.1gを秤り取り、約70°Cで約5時間加熱還流を行い、溶液Bとした。該溶液Bの平均分子量は約2,000であった。実施例1と同様にしてコーティング溶液の調製。但しこのときの溶液Aの固形分と溶液Bの固形分とのモル比は1:11である。その他は実施例7と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図8に示すように、約10~30nmの径を有する凸状表層であった。

【0049】実施例9

実施例1と同様なガラス基板に、TEOS16g、iPA5.7g、n-BuOH2.8gならびに水(pH4)5.5gを秤り取り、約80°Cで約20時間加熱還流を行い、溶液Aとした。該溶液Aの平均分子量は約40,000であった。溶液Bおよびコーティング溶液は実施例1と同様にし、その他は実施例3と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図9に示すように、約100~300nmの径を有する凸状表層かつ約10~30nmのマイクロピット状表層となっていた。

【0050】実施例10

実施例1と同様なガラス基板に、TEOS16g、iPA5.2g、n-BuOH2.5g、エチレングリコールモノエチルエーテル(EGMEA)0.8gならびに水(pH4)5.5gを秤り取り、約80°Cで約20時間加熱還流を行い、溶液Aとした。該溶液Aの平均分子量は約40,000であった。溶液Bおよびコーティング溶液は実施例1と同様にし、その他は実施例3と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図10に示すように、りん片状の片が繰り合っている表層となっていた。

【0051】実施例11

実施例1と同様なガラス基板に、TEOS16g、iPA5.2g、n-BuOH2.5g、酢酸エチル0.8gならびに水(pH4)5.5gを秤り取り、約80°Cで約20時間加熱還流を行い、溶液Aとした。該溶液Aの平均分子量は約40,000であつ

た。溶液Bおよびコーティング溶液は実施例1と同様にし、その他は実施例3と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図11に示すように、約10～50nmの径を有する凹凸状表層となっていた。

【0052】実施例12

実施例1と同様なガラス基板に、TEOS33.3g、iPA10.8g、n-BuOH5.2g、酢酸エチル1.7gならびに水（HClでpH4に調整）11.5gを秤り取り、約80°Cで約5時間加熱還流を行い、溶液Aとした。該溶液Aの平均分子量は約2,000であった。MTMS21.8g、iPA17.2gおよび水8.6gを秤り取り、約70°Cで約5時間加熱還流を行い、溶液Bとした。該溶液Bの平均分子量は約2,000であった。

【0053】実施例1と同様にしてコーティング溶液を調製した。但しこのときの溶液Aの固形分と溶液Bの固形分とのモル比は1:1である。その他は実施例3と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図12に示すように、約10～50nmの径を有するマイクロピット状表層であった。

【0054】実施例13

実施例1と同様なガラス基板に、ジメチルジメトキシシラン((CH₃)₂Si(OCH₃)₂:DMDMS)32.2g、iPA38.1g水(pH7)9.7gを秤り取り、約70°Cで約3時間加熱還流を行い、溶液Bとした。該溶液Bの平均分子量は約1,000であった。溶液Aおよびコーティング溶液は実施例1と同様にし、その他は実施例3と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図13に示すように、約10～30nmの径を有する凸状表層となっていた。

【0055】実施例14

実施例1と同様なガラス基板に、TEOS56g、iPA4.7gならびに水(pH4)19.3gを秤り取り、約80°Cで約3時間加熱還流を行い、溶液Bとした。該溶液Bの平均分子量は約2,000であった。該溶液Bに、予めトリメチルクロロシラン((CH₃)₃SiCl)29.4gとiPA21.6gを約30分間攪拌した溶液を加えた。溶液Aおよびコーティング溶液は実施例1と同様にし、その他は実施例3と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図14に示すように、約30～100nmの径を有する凹凸状表層となっていた。

【0056】実施例15

実施例1と同様なガラス基板に、テトラプロポキシドチタン(Ti(OiPr)₄)2.8g、iPA46.6gならびに水(pH2)0.6gを秤り取り、室温で約30分間攪拌を行い、溶液Cとした。実施例1と同様に溶液Aと溶液Bを混合した後、該溶液Cを加え、その後iPA300gをさらに加えてコーティング溶液を作製した。該コーティング溶液における、溶液Aの固形分と溶液Bの固形分と溶液Cの固形分(TiO₂として換算)とのモル比は1:3.5:0.45で

ある。

【0057】その他は実施例3と同様にして膜厚約100nmのSiO₂・TiO₂混合薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図15に示すように、約10～50nmの径を有するピット状表層となっていた。

比較例1

溶液Bへのトリメチルクロロシランの追加処理のみはさき実施例14と同様にして溶液Bを調製した。溶液Aおよびコーティング溶液は実施例1と同様にし、その他は実施例3と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図16に示すように、平坦状表層であった。

【0058】比較例2

MTMS10.5g、エタノール15.5g、水(pH4)4.5gを秤り取り、約70°Cで約20時間加熱還流を行い、溶液Aとした。溶液Aの平均分子量は約30,000であった。溶液Bおよびコーティング溶液は実施例1と同様にし、その他は実施例3と同様にして膜厚約100nmのSiO₂薄膜を得た。

【0059】該薄膜の表面形状状態を観察したところ、図17に示すように平坦状表層であった。

【0060】

【発明の効果】以上前述したように、本発明によれば、手軽に容易な膜形成手段でもって薄膜を安価に効率よく得られ、該薄膜において特異な形状を有する頑固なマイクロピット状表層、凹凸状表層あるいは凸状表層さらにりん片状模様表層が得られるようになり、単層膜ではもちろん、ことに多層膜の下地膜や下層膜において格段にその性能を発揮して、光学特性を損なうことなく、密着性、耐候性等に優れるものとなる等、建築用もしくは自動車用窓材をはじめ、各種ガラス物品等、種々の被覆膜に広く採用できる利用価値の高い、有用なマイクロピット状表層、凹凸状表層あるいは凸状表層さらにりん片状模様表層を有するゾルゲル膜、ならびにその形成法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における、自然乾燥での本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であって、凹凸状表層の状態を詳細に示す図である。

【図2】実施例2における、実施例1に100°C加熱処理での本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であって、マイクロピット状表層の状態を詳細に示す図である。

【図3】実施例3における、実施例2に600°C加熱を施した本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、マイクロピット状表層の状態を詳細に示す図である。

【図4】実施例4における、実施例3で溶液Aの処理時間を減ずることで、溶液Aと溶液Bの分子量が2千と同一である際の本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子

顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、凹凸状表層の状態を詳細に示す図である。

【図5】実施例5における、実施例4で溶液Bの処理時間を増やすことで、溶液Aより溶液Bの分子量の方が大きい際の本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、凸状表層の状態を詳細に示す図である。

【図6】実施例6における、実施例3で溶液Bの処理時間を増やすことで、溶液Aと溶液Bの分子量が4万と3万で近似の際の本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、凹凸状表層の状態を詳細に示す図である。

【図7】実施例7における、実施例3で溶液Aと溶液Bの組成割合を変えた本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、凹凸状表層の状態を詳細に示す図である。

【図8】実施例8における、実施例3で溶液Aと溶液Bの組成割合を変えた本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、凸状表層の状態を詳細に示す図である。

【図9】実施例9における、実施例3で溶液Aのみの組成割合を変えた本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、凸状およびマイクロピット状表層の状態を詳細に示す図である。

【図10】実施例10における、実施例3で溶液Aのみの成分組成割合を変えた本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、りん片の片が継ぎ合うような表層の状態を詳細に示す図である。

【図11】実施例11における、実施例10で溶液Aの成分の一部分を変えた本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電

子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、凹凸状表層の状態を詳細に示す図である。

【図12】実施例12における、実施例11で溶液Aの処理時間を減じ、溶液Aと溶液Bの分子量が2千と同一であり、溶液Aの固形分と溶液Bの固形分のモル比が1:1にある際の本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、マイクロピット状表層の状態を詳細に示す図である。

【図13】実施例13における、実施例3で溶液Bの出発原料を3官能から2官能に変えた本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、凸状表層の状態を詳細に示す図である。

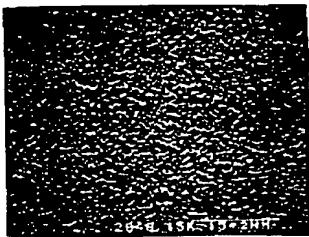
【図14】実施例14における、実施例3で溶液Bの出発原料を3官能から4官能に変え、さらに追加処理した本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、凹凸状表層の状態を詳細に示す図である。

【図15】実施例15における、実施例3に溶液Cでもって追加処理した本発明のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、マイクロピット状表層の状態を詳細に示す図である。

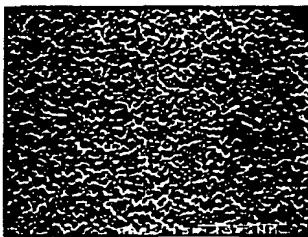
【図16】比較例1における、実施例14で追加処理を行わない際のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、平坦状表層の状態を詳細に示す図である。

【図17】比較例2における、実施例3で溶液Aの出発原料を4官能から3官能へ変えた際のゾルゲル膜の表層面を、走査電子顕微鏡により約2万倍の倍率で観察処理した写真であり、平坦状表層の状態を詳細に示す図である。

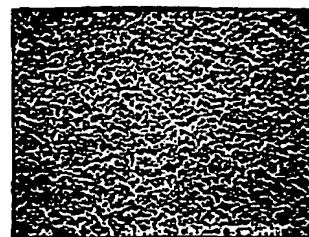
【図1】



【図2】



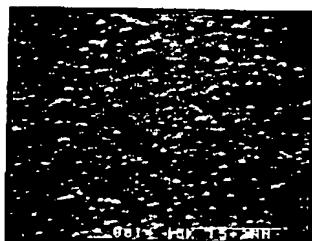
【図3】



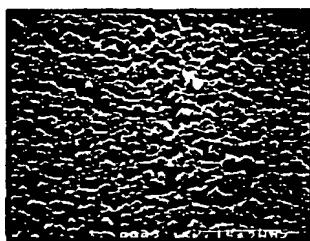
【図4】



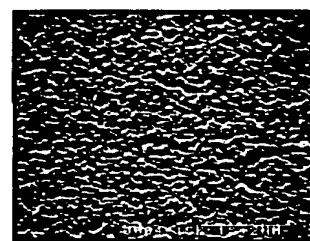
【図5】



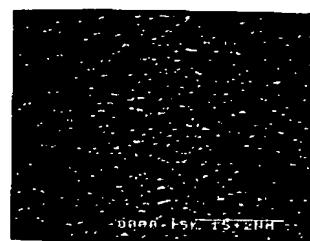
【図6】



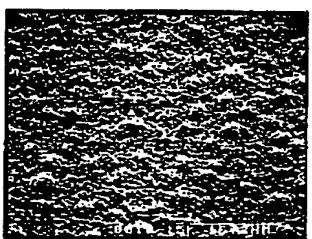
【図7】



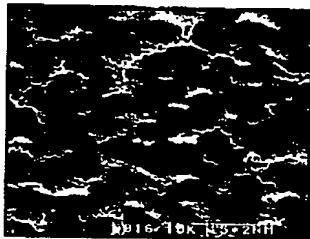
【図8】



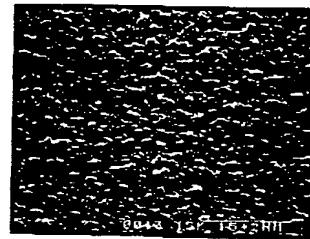
【図9】



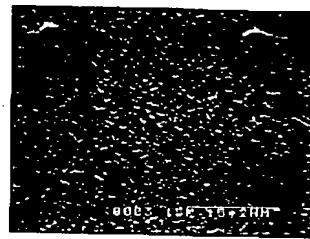
【図10】



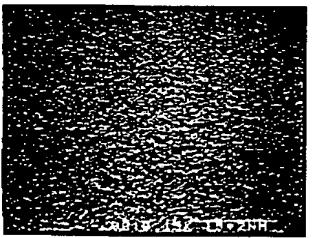
【図11】



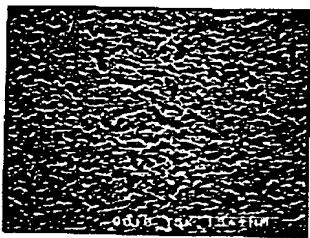
【図12】



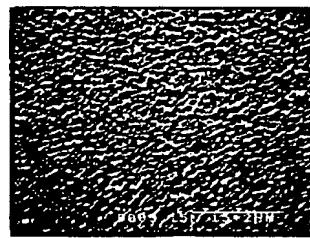
【図13】



【図14】



【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(72)発明者 浜口 滋生
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝
子株式会社 テクニカルセンター内

(56)参考文献 特開 平6-157076 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 6, DB名)

C03C 17/25

B60J 1/00

C23C 18/00

E06B 5/00